

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 431 323 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
23.06.2004 Patentblatt 2004/26

(51) Int Cl.7: **C08G 18/48**, C08G 18/66,  
C08G 18/76, F16L 59/14

(21) Anmeldenummer: 03026095.4

(22) Anmeldetag: 13.11.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR**  
**HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK**

(30) Priorität: 17.12.2002 DE 10259267

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Heinz, Marion**  
**02994 Bernsdorf (DE)**
- **Rotermund, Udo Dr.**  
**01990 Ortrand (DE)**
- **Huntemann, Peter**  
**49448 Stemshorn (DE)**
- **Schilling, Udo**  
**49356 Diepholz (DE)**

(54) **Isocyanataddukte**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Isocyanataddukte, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, mit einem kristallinen Anteil von kleiner 10 J/g, bestimmt durch Differential-Scanning Calorimetrie nach DIN 51 004 bei 20K/min von Raumtemperatur bis 250°C unter

Verwendung von Stickstoff mit 31/h als Trägergas und einem Aromatengehalt, angegeben als Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen, von kleiner als 31 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanataddukte.

**EP 1 431 323 A1**

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind im wesentlichen kompakte Isocyanataddukte mit geringer Wärmeleitfähigkeit.

[0002] Kunststoffe, die durch Reaktion von Polyisocyanaten hergestellt werden, in folgenden als Isocyanataddukte bezeichnet, werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. Zu den Isocyanataddukten gehören beispielsweise die Polyurethane, Polyisocyanurate und Polyharnstoffe.

[0003] Ein wesentliches Einsatzgebiet der Isocyanataddukte ist die Wärmedämmung, beispielsweise bei Kühlgeräten, Gebäuden oder Rohrleitungen. Für dieses Einsatzgebiet werden geschäumte Isocyanataddukte eingesetzt. Für bestimmte Anwendungen, beispielsweise die Rohrdämmung im Off-Shore-Bereich, werden im wesentlichen ungeschäumte Isocyanataddukte als Dämmmaterial eingesetzt. Bei derartigen kompakten Materialien wird die Dämmwirkung durch die Kunststoffmatrix bewirkt.

[0004] Da die Dämmwirkung durch die Kunststoffmatrix in vielen Fällen nicht ausreichend ist, werden zur Verbesserung der Dämmwirkung derartiger Materialien häufig Füllstoffe eingesetzt.

[0005] So beschreibt WO 96/28684 Kunststoffe, bei denen Barium-Sulfat als hoch dichtes Füllmaterial verwendet wird. Mit diesem Füllstoff kann jedoch keine niedrige Wärmeleitfähigkeit erreicht werden.

[0006] Gemäß DE 197 30 466 wird eine Matrix aus Isocyanuratgruppen enthaltenden-Isocyanataddukten verwendet, die mit einer Kennzahl um 1000 unter Verwendung von Alkaliacetat als Katalysator hergestellt werden. Die Matrix des so erhaltenen Produkts weist eine Wärmeleitfähigkeit von weit über 0,200 W/m<sup>2</sup>K auf. Auch durch eine hohe Konzentration an Mikrohohlglaskugeln im Produkt kann die Wärmeleitfähigkeit nur auf einen Wert um 0,140 W/m<sup>2</sup>K gesenkt werden. Unter "Kennzahl" wird das Verhältnis der effektiv eingesetzten zur stöchiometrisch errechneten Isocyanatmenge verstanden.

[0007] In WO 99/03922 und US 6 387 447 wird die Beschichtung von Rohren mit Polyurethanen sowohl nach dem Rotationsverfahren als auch nach dem klassischen Gießverfahren im Formguss beschrieben. Die Anwendung dieser Rohre liegt im Off-Shore-Bereich. Beansprucht werden Beschichtungsmassen aus Polyurethan beziehungsweise Polyisocyanurat, gefüllt mit Mikrohohlkugeln, die eine Druckfestigkeit >10 bar besitzen. Diese mit Mikrohohlkugeln gefüllten Isolierbeschichtungen sollen Wärmeleitzahlen < 0,180 W/m<sup>2</sup>K aufweisen. Der wärmeleitfähigkeitssenkende Einfluss durch die Mitverwendung von Mikrohohlkugeln ist bekannt und nachvollziehbar, da die Mikrohohlkugeln selbst eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als die Kunststoffmatrix besitzen und sich die Gesamtwärmeleitfähigkeit additiv aus der Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffmatrix und der der Mikrohohlkugeln zusammensetzt.

[0008] In EP 636 467 wird ein Verfahren zur Herstellung von Off-Shore-Rohren beschrieben. Dabei wird das Polyurethan mit einer rotierenden Düse auf die Rohre aufgetragen. Zur Durchführung des Verfahrens ist eine gute Fließfähigkeit der Aufbaukomponenten erforderlich. Das zur Herstellung der Rohre beschriebene Polyurethan-System verwendet als Isocyanat ein Prepolymer aus monomerem Diphenylmethandiisocyanat (MDI). Die Menge des in den beschriebenen Rezepturen eingesetzten Isocyanats ist mit etwa 55 Gew.-% sehr hoch. Derartige Rezepturen zeigen zumeist recht gute mechanische Eigenschaften, die Wärmeleitfähigkeit ist jedoch für viele Anwendungsfälle zu hoch.

[0009] Da zur Einstellung einer geringen Wärmeleitfähigkeit nur eine begrenzte Menge an Füllstoffen ohne negative Einflüsse für die mechanischen Eigenschaften in die Polyurethan eingearbeitet werden kann, sind für eine Senkung der Wärmeleitfähigkeit auf diesem Weg Grenzen gesetzt.

[0010] Aufgabe der Erfindung war es daher, Isocyanataddukte bereitzustellen, deren Kunststoffmatrix eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist, ohne dass es zu Nachteilen bei der Verarbeitung oder den mechanischen Eigenschaften der Isocyanataddukte kommt.

[0011] Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Matrix aus Isocyanataddukten, insbesondere aus Polyurethan, mit einem kristallinen Anteil unter 10 J/g, gemessen mit Differential-Scanning Calorimetrie nach DIN 51 004 bei 20 K/min; zwischen Raumtemperatur bis 250°C unter Verwendung von Stickstoff mit 3 l/h als Trägergas und einem Aromatengehalt, angegeben als Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen, kleiner als 31 Gew.-%, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die Messungen wurden mit einem DSC-Gerät "DSC 7" von Perkin Elmer Instruments durchgeführt.

[0012] Gegenstand der Erfindung sind demnach Isocyanataddukte, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, mit einem kristallinen Anteil von kleiner 10 J/g, bestimmt durch Differential-Scanning Calorimetrie nach DIN 51 004 bei 20 K/min; von Raumtemperatur bis 250°C unter Verwendung von Stickstoff mit 3 l/h als Trägergas zwischen Raumtemperatur und 250°C und einem Aromatengehalt, angegeben als Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen, von , kleiner als 31 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanataddukte.

[0013] Unter Polymermatrix versteht man das feste Polymermaterial, welches das Reaktionsprodukt von Polyolkomponente und Isocyanatkomponente abzüglich Füllstoffe und Hohlräume ist.

[0014] Der kristalline Anteil der Isocyanataddukte der ist bevorzugt < 7 J/g, besonders bevorzugt < 3 J/g, insbesondere nicht nachweisbar. Die Nachweisgrenze des angegebenen Verfahrens nach DIN 51 004 liegt bei etwa 0,5 J/g.

[0015] Der Aromatengehalt liegt bevorzugt zwischen 5 Gew.-% und 31 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 und 20

Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymermatrix.

[0016] Derartige Isocyanataddukte weisen auch ohne den Zusatz von Füllstoffen, wie Mikrohohlkugeln, insbesondere Mikrohohlglaskugeln, Wärmeleitfähigkeiten kleiner 0,20 W/m<sup>2</sup>K bevorzugt kleiner 0,19 W/m<sup>2</sup>K, besonders bevorzugt < 0,18 W/m<sup>2</sup>K, bei 23°C, bestimmt nach der Hitzdrahtmethode, publiziert von Ebert H.-P. et al. High Temp.-High Press, 1993, 25, 391-402, auf. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode findet sich weiter unten.

[0017] Die Herstellung dieser Isocyanataddukte kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgen durch Umsetzung von

a) mindestens difunktionellen Isocyanaten mit

b) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von

c) Katalysatoren

dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Polyetherol bi) mit einer Funktionalität größer 2,5, bevorzugt größer 3, besonders bevorzugt größer 4 und einer Molmasse größer 300, bevorzugt zwischen 300 und 1000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 300 und 700 g/mol, und mindestens ein Polyol bii) mit Molmasse größer 1000 g/mol, bevorzugt größer 2000 g/mol und einer Funktionalität zwischen 1,7 und 3 enthalten und die Umsetzung bei einer Kennzahl kleiner 200 durchgeführt wird. Es ist für eine niedrige Wärmeleitfähigkeit bevorzugt eine Kennzahl kleiner 130 zu wählen, besonders bevorzugt sind Kennzahlen kleiner 110, insbesondere solche unter 90.

[0018] Dabei verwendet man das Polyetherol bi) vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,1 bis 80 Gewichts-Teilen, und das Polyetherol bii) vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,1 bis 99,9 Gewichts-Teilen jeweils bezogen auf die Komponente b).

[0019] Zusätzlich zu den Polyetheralkoholen bi) und bii) kann die Komponente b) noch weitere Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthalten.

[0020] So kann die Komponente b) zusätzlich mindestens ein Polyetherol biii) mit einer Molmasse kleiner 1000 g/mol und einer Funktionalität kleiner 2,5 enthalten. Der Polyetherol biii), sofern verwendet, kann in einer Menge von 0,1 bis 95 Gewichts-Teilen, bezogen auf die Komponente b), eingesetzt werden.

[0021] Die Polyetheralkohole werden nach üblichen und bekannten Verfahren durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Als Alkylenoxide werden hauptsächlich Ethylenoxid und/oder Propylenoxid einzeln oder in beliebigen Gemischen untereinander eingesetzt. Prinzipiell möglich ist auch der Einsatz von Butylenoxid oder anderen höheren Alkylenoxiden. Die Anlagerung der Alkylenoxide wird zumeist in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt. Als Katalysatoren werden in der Technik zumeist basische Substanzen, insbesondere Alkalihydroxide, oder Multimetallcyanidverbindungen, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, eingesetzt.

[0022] Zur Herstellung der Polyetheralkohole bi) können als Starter vorzugsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Saccharose, Sorbit (Sorbitol), Sorbit (Sorbitol)/Propylenglykol, Saccharose/Glycerin/Wasser, Saccharose/Diethylenglykol, Saccharose/Glycerin, Saccharose/Penterythrit/Diethylenglykol, Saccharose/Triethanolamin, Ethylendiamin, vicinales TDA, und weitere gebräuchliche hochfunktionelle Starter und/oder deren Gemische eingesetzt werden. Als Starter können auch Vorprodukte aus den genannten Startern und einem Alkylenoxid eingesetzt werden, die in einem separaten Verfahrensschritt hergestellt wurden.

[0023] Als Alkylenoxide kommen, wie oben beschrieben, zumeist Propylenoxid und/oder Ethylenoxid zum Einsatz. Die Alkylenoxide können einzeln oder in beliebigen Gemischen miteinander zum Einsatz kommen, wobei bei den Gemischen die Anlagerung der Alkylenoxide einzeln hintereinander oder als sogenannte statistische Mischung erfolgen kann.

[0024] Zur Herstellung der Polyetheralkohole bii) können als Starter vorzugsweise Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Glycerin/Wasser, Trimethylolpropan, Triethanolamin, Dipropylenglykol, Ricinusöl eingesetzt werden.

[0025] Als Alkylenoxide kommen auch hier zumeist Propylenoxid und Ethylenoxid zum Einsatz. Die Alkylenoxide können einzeln oder in beliebigen Gemischen miteinander zum Einsatz kommen, wobei bei den Gemischen die Anlagerung der Alkylenoxide einzeln hintereinander oder als sogenannte statistische Mischung erfolgen kann.

[0026] Zur Herstellung der Polyetheralkohole biii) können als Starter vorzugsweise Propylenglykol und/oder Ethylenglykol verwendet werden. Als Alkylenoxide sind auch hier Propylenoxid und/oder Ethylenoxid bevorzugt.

[0027] Die Polyesterole biv) werden nach üblichen Verfahren durch Kondensation von multifunktionellen Carbonsäuren mit multifunktionellen Alkoholen hergestellt. Vorzugsweise eingesetzt werden Veresterungsprodukte aus Adipinsäure und Neopentylglykol; Adipinsäure und Propylenglykol; Adipinsäure und Diethylenglykol; Adipinsäure, Ethylenglykol und Propylenglykol; Adipinsäure, Ethylenglykol und Diethylenglykol; Adipinsäure, Ethylenglykol und Butandiol-1,4; Adipinsäure, Diethylenglykol und Trimethylolpropan; Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Propylenglykol und / Tri-

methylolpropan; Adipinsäure und Dipropylenglykol; Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Ölsäure und Trimethylolpropan; Adipinsäure, Isophthalsäure und Hexandiol-1,6 sowie Phthalsäureanhydrid, Diethylenglykol und Ethylenglykol.

[0028] Die Kristallinität der Polyesterole (iv), bestimmt mit DSC, sollte keinen Schmelzpeak bzw. eine Schmelzwärme bis höchstens 7J/g zeigen.

[0029] Für bestimmte Einsatzgebiete ist es vorteilhaft, dass die Komponente b) weiterhin mindestens einen Kettenverlängerer (v) enthält. Als Kettenverlängerer werden vorzugsweise difunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 400 g/mol eingesetzt. Als besonders geeignet erweisen sich Dipropylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol und andere Diole mit vorwiegend nicht endständigen OH-Gruppen, beispielsweise Pentandiol-1,2 Pentandiol-2,3.

[0030] Als mindestens difunktionelle Isocyanate a), werden besonders bevorzugt solche auf Basis von MDI mit einer Funktionalität von  $>2,0$  eingesetzt. Beispiele sind Mischungen aus 4,4'-MDI mit einem Anteil an Isomeren und höherfunktionellen Oligomeren. Geeignet sind Isocyanate oder Prepolymere auf der Basis von Polymer-MDI, wie sie von der BASF AG unter der Bezeichnung Lupranat® M 10, Lupranat® M 20, Lupranat® M 50, Lupranat® M 70, Lupranat® M 200 vertrieben werden, oder deren Mischungen bzw. Prepolymere. Der NCO-Gehalt der mindestens difunktionellen Isocyanate a) sollte zwischen 25 und 32 Gew.-% liegen. Die Funktionalität der mindestens difunktionellen Isocyanate a) sollte  $> 2$ , vorzugsweise zwischen 2,1 bis 3,0 sein.

[0031] Es können auch Oligomere auf Basis von MDI verwendet werden, wie sie von der BASF AG unter der Bezeichnung Lupranat® MM 103 vertrieben werden. Die eingesetzte Menge an Isocyanaten ergibt sich aus der Kennzahl bei der Umsetzung. Im allgemeinen sollte die Menge des eingesetzten Isocyanats kleiner 54 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Isocyanataddukts, sein.

[0032] Als Katalysatoren können die üblichen und bekannten Urethan-Bildungskatalysatoren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren tertiäre Amine, wie Tri-n-propylamin, Triethylamin, Triisopentylamin, Diethylbenzylamin, Dimethylcyclohexylamin oder Methylmorpholin, eingesetzt. Falls in den Isocyanataddukten auch Isocyanatgruppen eingebaut werden sollen, werden übliche Trimerisierungskatalysatoren, wie Dabco® TMR 3 (N-Hydroxyalkyl-quaternär-ammonium-carboxylat, Lupragen N 600 (1,3,5-Tris(3-dimethylaminopropyl)-hexahydros-triazin, Kaliumacetat, mit eingesetzt.

[0033] Falls erforderlich, kann die Wärmeleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Isocyanataddukte durch Zusatz von Füllstoffen weiter erniedrigt werden. Bevorzugte Füllstoffe sind Mikrohohlkugeln. Beispiele hierfür sind Mikrohohlglas-kugeln, beispielsweise Scotchlite™ GlassBubbles von 3 M, Mikrokunststoffhohlkugeln, beispielsweise Expancek® von AKZO NOBEL oder keramische Mikrohohlkugeln, beispielsweise Cenospheres® von Sphere Services INC.. Durch den Zusatz derartiger Füllstoffe kann die Wärmeleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Isocyanataddukte bis auf Werte von kleiner 0,14 W/m·K gesenkt werden.

[0034] Falls erforderlich, können weitere übliche Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, wie sie in der Polyurethanchemie üblich sind, mitverwendet werden.

[0035] Die erfindungsgemäßen Isocyanataddukte eignen sich besonders für den Einsatz als Rohrisolierungen im Off-Shore-Bereich, aber auch im Schiffsbau, für den Einsatz in Sandwich-Plate-Systemen und für die Anwendung im Bauwesen als Isolierstege für Türen und Fenster.

[0036] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Isocyanataddukte werden zunächst das Isocyanat a) und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) miteinander vermischt. Dies kann manuell, vorzugsweise jedoch unter Verwendung der bekannten Mischaggregate, insbesondere Mischköpfe, geschehen. Es ist in der Praxis üblich, zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) die Katalysatoren c) sowie die gegebenenfalls mitverwendeten Füllstoffe und anderen Hilfs- und/oder Zusatzstoffe zuzusetzen. Diese Mischung wird zumeist als Polyolkomponente bezeichnet.

[0037] Das Aufbringen der Reaktionsmischung auf die zu beschichtenden Flächen erfolgt nach bekannten Verfahren. Beispiele hierfür sind das Rotationsgießverfahren, das Formgießverfahren und das Mischtopfverfahren.

[0038] Beim Rotationsgießverfahren wird mittels einer Filmdüse ein thixotropierendes Reaktionsgemisch auf ein sich axial drehendes Rohr aufgegossen, wobei über den Vorschub der Düse die gewünschte Beschichtungsdicke eingestellt wird.

[0039] Beim Formgießverfahren wird ein vorbehandelter Rohrabchnitt in eine mit Trennmittel behandelte temperierte Form eingelegt, die Form geschlossen, geneigt und an der tiefsten Stelle über einen Schlauch steigend gefüllt, bis das reagierende Polyurethangemisch an der höchsten Stelle aus der Form austritt.

[0040] Beim Mischtopfverfahren wird ein bereits reagierendes Polyurethansystem, welches durch eine PUR-Dosiermaschine vorgemischt ist, in einen am Boden offenen Mischtopf geleitet. Gleichzeitig wird mittels eines Schnecken-dosiergerätes eine definierte Menge an Mikrohohlkugeln eindosiert. Durch eine regulierbare Austrittsöffnung kann das Reaktionsgemisch auf ein rotierendes Rohr oder in eine Form gebracht werden.

[0041] Die in den Beispielen angeführten Wärmeleitfähigkeiten wurden nach der dynamischen Hitzdrahtmethode bestimmt. Dabei dient der in die Probe eingebettete Draht gleichzeitig als Heizelement und Temperatursensor. Während der Messung wird der Draht mit einer konstanten elektrischen Leistung beheizt. Die zeitliche Entwicklung der mittleren

Temperatur des Hitzdrahtes lässt sich anhand des temperaturabhängigen Drahtwiderstandes erfassen. Dieser Temperaturverlauf hängt von der Wärmeleitfähigkeit der Probe ab. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe wird durch Anpassung einer analytischen Lösung, publiziert von Ebert H.-P. et al. High Temp.-High Press, 1993, 25, 391-402, an diesen zeitabhängigen Temperaturverlauf unter Berücksichtigung des thermischen Kontaktwiderstandes zwischen Probe und Draht sowie von Wärmeverlusten in axialer Richtung ermittelt.

[0042] Die erfindungsgemäßen Isocyanataddukte sind im wesentlichen kompakt und weisen so geringe Wärmeleitfähigkeiten auf, daß sie prinzipiell auch ohne den Zusatz von Füllstoffen zur Wärmeisolierung eingesetzt werden können. Die Herstellung kann ohne Probleme auf üblichen Anlagen erfolgen.

[0043] Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Vergleichsbeispiel 1:

[0044]

Komponente A	
95,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 70 % Propylenoxid an Sorbitol
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,7	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

Komponente B	
125	Gewichtsteile Lupranat® MM 103
Mischungsverhältnis A:B = 100:	124
Wärmeleitfähigkeit:	0,243 W/m*K

Vergleichsbeispiel 2:

[0045]

Komponente A	
95,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 66% Propylenoxid an Saccharose/ Glycerin
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,7	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

Komponente B	
125	Gewichtsteile Lupranat® MM 103
Mischungsverhältnis A:B = 100:	124
Wärmeleitfähigkeit:	0,256 W/m*K

Vergleichsbeispiel 3:

[0046]

Komponente A	
100,0	Gewichtsteile Polyesteralkohol, Veresterungsprodukt aus Adipinsäure und Ethylenglykol, OH-Zahl 55,
11,0	Gewichtsteile Butandiol- 1,4
1,0	Gewichtsteile Trimethylolpropan
1,0	Gewichtsteile Stabilisator

# EP 1 431 323 A1

Komponente B	
47,5	Gewichtsteile Lupranat® MES
Mischungsverhältnis A:B = 100:	42
Wärmeleitfähigkeit:	0,208 W/m*K
Kristallinität:	15 J/g

Vergleichsbeispiel 4:

[0047]

Komponente A	
100,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, Polytetrahydrofuran, OH-Zahl 56,
11,0	Gewichtsteile Butandiol- 1,4
1,0	Gewichtsteile Trimethylolpropan
1,0	Gewichtsteile Stabilisator

Komponente B	
47,5	Gewichtsteile Lupranat® MES
Mischungsverhältnis A:B = 100:	42
Wärmeleitfähigkeit:	0,211 W/m*K
Kristallinität:	13 J/g

Beispiel 1

[0048]

Komponente A	
43,9	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 104, hergestellt durch Polyaddition von Propylenoxid an Propylenglykol
27,5	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 55, hergestellt durch Polyaddition von 86% Propylenoxid und 10 % Ethylenoxid an Glycerin
18,0	Gewichtsteile Dipropylenglykol
5,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, Polyaddition von 70% Propylenoxid an Sorbitol
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,5	Gewichtsteile DC-MSA Antifoam
0,1	Gew.-Teile Kaliumacetat

Komponente B	
Lupranat® M 20S	
Mischungsverhältnis A:B = 100:	60
Kennzahl 101	
Wärmeleitfähigkeit:	0,173.W/m*K
MDI-Gehalt:	37,5%
Aromatengehalt:	21,6%
Kristallinität:	nicht nachweisbar

[0049] Durch Zugabe von 19 Gew.-% (in PUR) 3M - Scotchlite Glasbubbles® Typ S 32 wurde eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 0,135 W/m\*K erreicht.

# EP 1 431 323 A1

## Beispiel 2

[0050]

Komponente A	
26,25	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 104, hergestellt durch Polyaddition von Propylenoxid an Propylenglykol
27,5	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 55, hergestellt durch Polyaddition von 86 % Propylenoxid und 10 % Ethylenoxid an Glycerin
14,7	Gewichtsteile Dipropylenglykol
5,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 70 % Propylenoxid an Sorbitol
21,0	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 28, hergestellt durch Polyaddition von 14 % Ethylenoxid und 84 % Propylenoxid an Glycerin
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,5	Gewichtsteile DC-MSA Antifoam
0,05	Gewichtsteile Kaliumacetat

Komponente B	
Lupranat® M 20S	
Mischungsverhältnis	A:B = 100: 50
Kennzahl 101	
Wärmeleitfähigkeit:	0,164 W/m*K
MDI-Gehalt:	33,3%
Aromatengehalt:	19,2 Gew.-%
Kristallinität:	nicht nachweisbar

## Beispiel 3

[0051]

Komponente A	
79,10	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 35, hergestellt durch Polyaddition von 84% Propylenoxid und 13 % Ethylenoxid an Glycerin
15,90	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 70% Propylenoxid an Sorbitol
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,7	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

Komponente B	
Lupranat M 20 W	
Mischungsverhältnis	A:B = 100: 26,5
Kennzahl 105	
Wärmeleitfähigkeit:	0,179 W/m*K
MDI-Gehalt:	20,9%
Aromatengehalt:	12,0 Gew.-%
Kristallinität:	nicht nachweisbar

Beispiel 4

[0052]

Komponente A	
81,40	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 35, hergestellt durch Polyaddition von 84 % Propylenoxid und 13 % Ethylenoxid an Glycerin
12,60	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 66 % Propylenoxid an Saccharose/ Glycerin
1,00	Gewichtsteile Propylenglykol
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,5	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

Komponente B	
Lupranat® M 10 W	
Mischungsverhältnis	A:B = 100: 26,1
Kennzahl 105	
Wärmeleitfähigkeit:	0,171 W/m*K
MDI-Gehalt:	20,7%
Aromatengehalt:	11,9 Gew.-%
Kristallinität:	nicht nachweisbar

Beispiel 5:

[0053]

Komponente A	
74,00	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 35, hergestellt durch Polyaddition von 84% Propylenoxid und 13 % Ethyle oxid an Glycerin
5,00	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OHZ 490, hergestellt durch Polyaddition von 66% Propylenoxid an Saccharose/ Glycerin
6,00	Gewichtsteile Dipropylenglycol
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
10,0	Gewichtsteile 3M - Scotchlite Glass Bubbles K1
0,5	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

Komponente B	
Lupranat® M 20W	
Mischungsverhältnis	A:B = 100: 25,4
Kennzahl 105	
Wärmeleitfähigkeit:	0,110 W/m*K
MDI-Gehalt:	20,3%
Aromatengehalt:	11,7 Gew.-%
Kristallinität:	5,5J/g

## Beispiel 6

[0054]

## Komponente A

81,40	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 35, hergestellt durch Polyaddition von 84 % Propylenoxid und 13 % Ethylenoxid an Glycerin
12,60	Gewichtsteile Polyetheralkohol, OH-Zahl 490, hergestellt durch Polyaddition von 66 % Propylenoxid an Saccharose/ Glycerin
1,00	Gewichtsteile Propylenglykol
5,0	Gewichtsteile Zeolith-Paste
0,5	Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin

## Komponente B

Lupranat® M 20 W	
Mischungsverhältnis	A:B = 100: 21,4
Kennzahl 85	
Wärmeleitfähigkeit:	0,162 W/m*K
MDI-Gehalt:	16,9 %
Aromatengehalt:	9,7 Gew.-%
Kristallinität:	nicht nachweisbar

## Patentansprüche

- Isocyanataddukte, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, mit einem kristallinen Anteil von kleiner 10 J/g, bestimmt durch Differential-Scanning Calorimetrie nach DIN 51 004 bei 20 K/min von Raumtemperatur bis 250°C unter Verwendung von Stickstoff mit 3l/h als Trägergas und einem Aromatengehalt, angegeben als Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen, von kleiner als 31 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanataddukte.
- Isocyanataddukte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie eine Wärmeleitfähigkeit, bestimmt nach der Hitzdraht Methode bei 23°C, von kleiner 0,2 W/m\*K ist, bevorzugt kleiner 0,19 W/m\*K, aufweisen.
- Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Füllstoffe enthalten.
- Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Füllstoffe Mikrohohlkugeln mit einer möglichen Druckbelastung von größer 10 bar sind.
- Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Füllstoffe Mikrohohlglaskugeln sind.
- Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Füllstoffe Mikrokunststoffhohlkugeln sind.
- Isocyanataddukte nach den Ansprüchen 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Füllstoffe keramische Mikrohohlkugeln sind.
- Verfahren zur Herstellung von Isocyanataddukten nach Anspruch 1 bis 7 durch Umsetzung von
  - a) mindestens difunktionellen Isocyanaten mit
  - b) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von

c) Katalysatoren

**dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Polyetherol bi) mit einer Funktionalität größer 2,5 und einer Molmasse größer 300, bevorzugt zwischen 300 und 1000 g/mol, und mindestens ein Polyol bii) mit einer Molmasse größer 1000 g/mol und einer Funktionalität zwischen 1,7 und 3 enthalten und die Umsetzung bei einer Kennzahl kleiner 200 durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Isocyanat a) eine Mischung aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Isocyanat in einer Menge von kleiner 54 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht aller Einsatzstoffe, eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente b) zusätzlich mindestens ein Polyetherol biii) mit einer Molmasse kleiner 1000 g/mol und einer Funktionalität kleiner 2,5 enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente b) zusätzlich mindestens ein Polyesterol biv) enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente b) weiterhin mindestens einen difunktionellen Kettenverlängerer bv) mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 400 g/mol enthält.
14. Verfahren nach Ansprüchen 15, **dadurch gekennzeichnet dass** als Katalysatoren Aminkatalysatoren und/oder Trimerisierungskatalysatoren verwendet werden.
15. Verwendung von Isocyanataddukten nach Anspruch 1 bis 7 zur Isolierung von Rohren.
16. Verwendung von Isocyanataddukten nach Anspruch 1 bis 7 zur Herstellung von Sandwichelementen.
17. Verwendung von Isocyanataddukten nach Anspruch 1 bis 7 als Isolierstege für Türen und Fenster.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 03 02 6095

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 1 110 985 A (BAYER AG) 27. Juni 2001 (2001-06-27)	1,8,10	C08G18/48 C08G18/66 C08G18/76 F16L59/14
Y	* Seite 8; Beispiele 1-5; Tabelle 1 * * Seite 7, Zeile 1 - Zeile 36 *	2-7,9	
	---		
X	GB 2 334 720 A (BASF CORP) 1. September 1999 (1999-09-01) * Seite 16; Tabelle 1 * * Seite 13, Zeile 31 - Seite 14, Zeile 30 *	1,8,10, 14	
	---		
X	DE 101 16 757 A (BASF AG) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) * Seite 12; Beispiel 5; Tabelle 1 * * Seite 10, Zeile 61 - Seite 11, Zeile 7 *	1,8, 10-13	
	---		
D,Y	DE 197 30 466 A (BAYER AG) 21. Januar 1999 (1999-01-21)	2-7	
A	* Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 6 * * Spalte 1, Zeile 37 - Zeile 51 *	15-17	
	---		
Y	EP 0 803 523 A (BASF AG) 29. Oktober 1997 (1997-10-29) * Seite 13, Zeile 20 - Zeile 44 *	9	
	---		
A	DE 195 19 679 A (BASF AG) 5. Dezember 1996 (1996-12-05) * Beispiele *	1,8-12	
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27. Februar 2004</b>	Prüfer <b>Öhm, M</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 02 6095

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-02-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1110985	A	27-06-2001	US	6248856 B1	19-06-2001
			CA	2327700 A1	10-06-2001
			EP	1110985 A2	27-06-2001
GB 2334720	A	01-09-1999	CA	2262131 A1	26-08-1999
DE 10116757	A	10-10-2002	DE	10116757 A1	10-10-2002
			WO	02074826 A1	26-09-2002
DE 19730466	A	21-01-1999	DE	19730466 A1	21-01-1999
			AU	8541798 A	10-02-1999
			WO	9903922 A1	28-01-1999
			EP	0996672 A1	03-05-2000
			NO	20000200 A	14-01-2000
			US	6387447 B1	14-05-2002
EP 0803523	A	29-10-1997	DE	19616579 A1	06-11-1997
			EP	0803523 A1	29-10-1997
DE 19519679	A	05-12-1996	DE	19519679 A1	05-12-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**BEST AVAILABLE COPY**